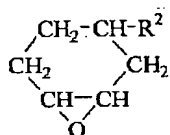


Partial Translation of Japanese Unexamined Patent  
Publication No. 2000-123632

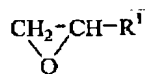
Title of the Invention: Solid Polymer Electrolyte and Use  
Thereof

Scope of Claim for Patent

1. A polyether copolymer comprising (A) 3-30% by mole of repeating units derived from propylene oxide, (B) 96-69% by mole of repeating units derived from ethylene oxide, and (C) 0.01-15% by mole of repeating units derived from a monomer represented by the formula (III-1) or (III-2):



(III-2)



(III-1)

wherein  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  are a group containing a reactive functional group; and having a weight average molecular weight of  $10^5$  to  $10^7$ .

Page 9, lines 30-36

The process for producing the crosslinked solid polymer electrolyte of the present invention is not particularly limited, but, as examples thereof, there can be mentioned a process wherein the polyether copolymer is mixed mechanically with an electrolyte salt compound, followed by crosslinking the copolymer; a process wherein a solution of the polyether copolymer in a solvent is mixed with a solution of an electrolyte salt compound in the solvent, and the solvent is removed from the mixed solution, followed by crosslinking the copolymer; a process wherein a crosslinked product of the polyether copolymer is mixed mechanically with an electrolyte salt compound; and a process wherein a solution of a crosslinked product of the polyether copolymer in a solvent is mixed with a solution of an electrolyte salt compound in the solvent, and the solvent is removed from the mixed solution.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-123632

(P2000-123632A)

(43) 公開日 平成12年4月28日 (2000. 4. 28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 4 J 0 0 2
C 0 8 F 290/14		C 0 8 F 290/14	4 J 0 0 5
299/02		299/02	4 J 0 2 7
C 0 8 G 65/04		C 0 8 G 65/04	4 J 0 3 5
77/12		77/12	5 G 3 0 1
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-290626

(22) 出願日 平成10年10月13日 (1998. 10. 13)

(71) 出願人 000108993

ダイソー株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

(72) 発明者 三浦 克人

兵庫県尼崎市大高洲町9番地 ダイソー株式会社内

(72) 発明者 柳田 政徳

兵庫県尼崎市大高洲町9番地 ダイソー株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質及びその用途

(57) 【要約】

【課題】 加工性、成形性、機械的強度、柔軟性や耐熱性などに優れており、かつそのイオン伝導性は著しく改善されている架橋高分子固体電解質を得る。

【解決手段】 プロピレンオキシドから誘導される繰り返し単位3～30モル%、エチレンオキシドから誘導される繰り返し単位96～99モル%、更に架橋が可能な反応性オキシラン化合物から誘導される繰り返し単位0.01～15モル%を有してなり、重量平均分子量が10<sup>5</sup>～10<sup>7</sup>の範囲内であるポリエーテル共重合体を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) プロピレンオキサイドから誘導される繰り返し単位3～30モル%、(B) エチレンオキサイドから誘導される繰り返し単位96～69モル%、(C) 式(III-1)または式(III-2)：

【化1】



【化2】



【式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は反応性官能基含有基である。】  
で示される単量体から誘導される繰り返し単位0.01～15モル%を有する重量平均分子量が10<sup>5</sup>～10<sup>7</sup>であるポリエーテル共重合体。

【請求項2】 (A) プロピレンオキサイドから誘導される繰り返し単位3～30モル%、(B) エチレンオキサイドから誘導される繰り返し単位96～69モル%、(C) 式(III-1)または式(III-2)：

【化3】



【化4】



【式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は反応性官能基含有基である。】  
で示される単量体から誘導される繰り返し単位0.01～15モル%を有する重量平均分子量が10<sup>5</sup>～10<sup>7</sup>であるポリエーテル共重合体からなり、ポリエーテル共重合体の架橋成分の反応性を利用してなる架橋体。

【請求項3】 繰り返し単位(C)における反応性官能基が、(a) エチレン性不飽和基、(b) 反応性ケイ素基、(c) エポキシ基または(d) ハロゲン原子である請求項2に記載の架橋体。

【請求項4】 繰り返し単位(C)を形成するエチレン性不飽和基を有する単量体が、アリルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキシルグリシジルエーテル、α-テルピニルグリシジルエーテル、シクロヘキセニルメチルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、アリルフェニルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、4,5-エポキシ-2-ペンテン、1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエン、3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1,2-エポキシ-5-シクロオクテン、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ソルビン酸グリシジル、ケイ皮酸グリシジ

ル、クロトン酸グリシジル、グリシジル-4-ヘキセノエートである請求項3に記載の架橋体。

【請求項5】 繰り返し単位(C)を形成する反応性ケイ素基を有する単量体は、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、4-(1,2-エポキシ)ブチルトリメトキシシラン、及び2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランである請求項3に記載の架橋体。

10 【請求項6】 繰り返し単位(C)を形成する2つのエポキシ基を有する単量体が、2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、またはエチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルである請求項3に記載の架橋体。

【請求項7】 繰り返し単位(C)を形成するハロゲン原子を有する単量体がエビクロロヒドリン、エビプロモヒドリンまたはエビヨードヒドリンである請求項3に記載の架橋体。

20 【請求項8】 ポリエーテル共重合体が、繰り返し単位(A)5～25モル%、繰り返し単位(B)94～74モル%、及び繰り返し単位(C)0.01～10モル%からなる請求項2に記載の架橋体。

【請求項9】 (I)請求項2に記載のポリエーテル共重合体の架橋体、(II)電解質塩化合物、ならびに(III)要すれば存在する、非プロトン性有機溶媒、及び直鎖型または分岐型のポリアルキレングリコールの誘導体もしくは金属塩又は該誘導体の金属塩からなる群から選択された可塑剤からなる高分子固体電解質。

30 【請求項10】 電解質塩化合物(II)が金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素イオン、硝酸イオン、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、X<sup>1</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、[(X<sup>1</sup>SO<sub>2</sub>)(X<sup>2</sup>SO<sub>2</sub>)N]<sup>-</sup>、[(X<sup>1</sup>SO<sub>2</sub>)(X<sup>2</sup>SO<sub>2</sub>)(X<sup>3</sup>SO<sub>2</sub>)C]<sup>-</sup>、及び[(X<sup>1</sup>SO<sub>2</sub>)(X<sup>2</sup>SO<sub>2</sub>)YC]<sup>-</sup>(但し、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、及びYは電子吸引性基である。)から選ばれた陰イオンとからなる化合物である請求項9に記載の高分子固体電解質。

【請求項11】 X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、及びX<sup>3</sup>は各々独立して炭素数が1～6のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアリール基であり、Yがニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基、又はシアノ基である請求項9に記載の高分子固体電解質。

50 【請求項12】 金属陽イオンがLi、Na、K、R

b、Cs、Mg、Ca、Ba、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、及びAgから選ばれた金属の陽イオンである請求項9に記載の高分子固体電解質。

【請求項13】 非プロトン性有機溶媒がエーテル類又はエステル類から選ばれた非プロトン性有機溶媒である請求項9に記載の高分子固体電解質。

【請求項14】 ポリアルキレングリコールがポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールである請求項9に記載の高分子固体電解質。

【請求項15】 ポリアルキレングリコールの誘導体がエーテル誘導体又はエステル誘導体である請求項9に記載の高分子固体電解質。

【請求項16】 ポリアルキレングリコールの金属塩がナトリウム塩、リチウム塩、又はジアルキルアルミニウム塩のいずれかである請求項9に記載の高分子固体電解質。

【請求項17】 請求項9に記載の高分子固体電解質、正極及び負極を有してなる電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はエチレンオキシドとプロピレンオキシドを含む多元共重合体の架橋体および架橋された高分子固体電解質に関する。本発明は、特に電池、キャパシター、センサー、コンデンサー、EC素子、光電変換素子等の電気化学デバイス用材料として好適な架橋高分子固体電解質に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、電池、キャパシター、センサーなどの電気化学デバイスを構成する電解質は、イオン伝導性の点から溶液またはペースト状のものが用いられているが、液漏れによる機器の損傷の恐れがあること、デバイスの実装、加工性に問題があること、また電解液を含浸させるセパレーターを必要とするので、デバイスの超小型化、薄型化に限界があることなどの問題点が指摘されている。

【0003】これに対し無機結晶性物質、無機ガラス、有機高分子系物質などの固体電解質が提案されている。有機高分子系物質は一般に加工性、成形性に優れ、得られる固体電解質が柔軟性、曲げ加工性を有し、応用されるデバイスの設計の自由度が高くなることなどの点からその開発が期待されている。しかしながら、イオン伝導性の面では他の材質より劣っているのが現状である。

【0004】例えばエチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体に特定のアルカリ金属塩を含有させてイオン伝導性固体電解質に応用する試みは既に提案されているが（特開昭61-83249号公報、特開昭63-136407号公報、特開平2-24975号公報等）、なお改善されたイオン伝導性、機械的特性とともに優れたものが求められている。高分子固体電解質を広くデバイスに応用させるにあたっては素子の導通や破

損を防ぐため、十分な機械的強度と柔軟性を有することが望まれている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、プロピレンオキシドとエチレンオキシドに、更に架橋が可能なオキシラン化合物を組み合わせた多元共重合体を用いると、架橋する前又は後に電解質塩化合物を配合することによって、イオン伝導性に優れ、かつ高温下でも塑性変形又は流動性のない固体電解質が得られることを見いだしたものである。

【0006】本発明は、(A)プロピレンオキサイドから誘導される繰り返し単位3〜30モル%、(B)エチレンオキサイドから誘導される繰り返し単位96〜69モル%、(C)式(III-1)または式(III-2)：

【化5】



【化6】

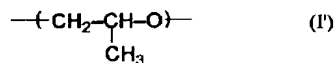


【式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は反応性官能基含有基である。】で示される1つのエポキシ基及び少なくとも1つの反応性官能基を有する単量体から誘導される繰り返し単位0.01〜15モル%を有する重量平均分子量が10<sup>3</sup>〜10<sup>7</sup>であるポリエーテル共重合体を提供する。

【0007】本発明は、上記ポリエーテル共重合体を架橋した架橋体を提供する。本発明は、(I)上記ポリエーテル共重合体の架橋体、(II)電解質塩化合物、ならびに(III)要すれば存在する、非プロトン性有機溶媒、及び直鎖型または分岐型のポリアルキレングリコールの誘導体もしくは金属塩又は該誘導体の金属塩からなる群から選択された可塑剤からなる架橋高分子固体電解質を提供する。本発明は、前記高分子固体電解質を用いた電池をも提供する。

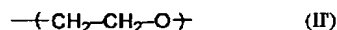
【0008】本発明の共重合体は、(A)プロピレンオキシドから誘導された繰り返し単位：

【化7】



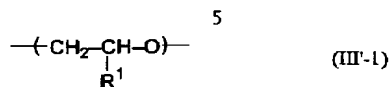
(B)エチレンオキシドから誘導された繰り返し単位：

【化8】



および(C)式(III-1)または式(III-2)の単量体から誘導された繰り返し単位：

【化9】



【化10】



〔式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は反応性官能基含有基である。〕を有する。

【0009】ポリエーテル重合体の架橋体は高温での形状安定性が優れている。高分子固体電解質に可塑剤を混入すると、ポリマーの結晶化が抑制され、ガラス転移温度が低下し、低温でも無定形相が多く形成されるためにイオン伝導度が良くなる。本発明の架橋高分子固体電解質を用いると、内部抵抗の小さい高性能の電池が得られることも見いだした。本発明の架橋高分子固体電解質は、ゲル状であってよい。ここで、ゲルとは溶媒によって膨潤したポリマーである。

【0010】本発明において用いられるポリエーテル多元共重合体（以下これらをポリエーテル共重合体と略称する）を得るための重合法はエチレンオキサイド部分の開環反応により共重合体を得る重合法である。エチレンオキサイド部分の開環反応により共重合体を得る重合法の例は、本出願人の特開昭62-169823号公報及び特開平7-324129号公報に記載されている。

【0011】即ち、開環重合用触媒として有機アルミニウムを主体とする触媒系、有機亜鉛を主体とする触媒系、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒系などを用いて、(A)プロピレンオキサイド、(B)エチレンオキサイド、及び(C)架橋反応性モノマーを溶媒の存在下又は不存在下、反応温度10～80℃、攪拌下で反応させることによって得られる。

【0012】なかでも、両末端にのみエポキシ基を有するオキシラン化合物を用いる場合には、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒を用いると置換基即ちメチル基を含まないエポキシ基のみが重合反応に使われ、メチル基を有するエポキシ基は全く反応せずにポリマー中に残る。重合度、あるいは作られる共重合体の性質などの点から、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒系が特に好ましい。

【0013】本発明で架橋体の原料となるポリエーテル共重合体は、繰返し単位(A)が3～30モル%、繰返し単位(B)が96～69モル%、及び繰返し単位(C)が0.01～15モル%のものが用いられる。繰返し単位(A)5～25モル%、特に10～20モル%、繰返し単位(B)94～74モル%、特に89～79モル%及び繰返し単位(C)0.01～10モル%、特に0.05～8モル%が好ましい。

【0014】繰返し単位(B)が96モル%を越えるとオキシエチレン鎖の結晶化を招き、キャリアイオン

の拡散移動が低下して、結果的に固体電解質のイオン伝導性を著しく悪化させることとなる。また、繰返し単位(B)が69モル%よりも少ない場合には塩の解離能が低下し、イオン伝導度が低下する。一般にポリエチレンオキシドの結晶性を低下させること及びガラス転移温度を下げることによりイオン伝導性が向上することは知られているが、ポリエーテル共重合体の組成の最適バランスで、イオン伝導性の向上効果は格段に大きいことがわかった。

【0015】一方、架橋モノマー成分（すなわち、繰返し単位(C)）のモル比が15モル%より大になるとイオン伝導度は大幅に下がり、また、フィルムにしたときに柔軟性がなくなり、加工性、成形性に問題が起こる。

【0016】本発明のポリエーテル共重合体はブロック共重合、ランダム共重合何れの共重合タイプでも良いが、ランダム共重合体の方がよりポリエチレンオキシドの結晶性を低下させる効果が大きいので好ましい。

【0017】ポリエーテル共重合体の分子量は良好な加工性、成形性、機械的強度、柔軟性を得るためには重量平均分子量が10<sup>5</sup>～10<sup>7</sup>の範囲である。より好ましくは5×10<sup>5</sup>～5×10<sup>6</sup>の範囲内のものが適する。重量平均分子量が10<sup>5</sup>より小さいと、機械的強度を維持するため、また、高温での流動を防ぐために架橋密度を高くする必要が生じ、得られた電解質のイオン伝導性が低下する。また10<sup>7</sup>を越えると加工性、成形性に問題を生ずる。

【0018】繰返し単位(A)はプロピレンオキサイドから誘導される。繰返し単位(B)はエチレンオキサイドから誘導される。繰返し単位(C)は、式(III-1)または式(III-2)で示されるエポキシ基および反応性官能基を有する単量体から誘導される。

【0019】繰返し単位(C)における反応性官能基は、(a)エチレン性不飽和基、(b)反応性ケイ素基、(c)エポキシ基または(d)ハロゲン原子であることが好ましい。

【0020】エチレン性不飽和基を有する単量体は、式(III-a)：



〔式中、R<sup>3</sup>はエチレン性不飽和を有する基である。〕で示されるオキシラン化合物が好ましい。

【0021】エチレン性不飽和基を含有するオキシラン化合物としては、アリルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキシルグリシジルエーテル、α-テルピニルグリシジルエーテル、シクロヘキセンルメチルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、アリルフェニルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-

1-ペンテン、4,5-エポキシ-2-ペンテン、1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエン、3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1,2-エポキシ-5-シクロオクテン、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ソルビン酸グリシジル、ケイ皮酸グリシジル、クロトン酸グリシジル、グリシジル-4-ヘキセノエートが用いられる。好ましくは、アリルグリシジルーエーテル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルがある。

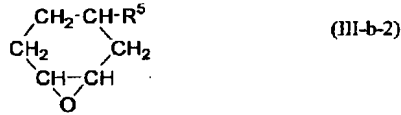
【0022】繰り返し単位(C)を形成する反応性ケイ素基を有する単体は、式(III-b-1)：

【化12】



〔式中、R<sup>4</sup>は反応性ケイ素含有基である。〕または式(III-b-2)：

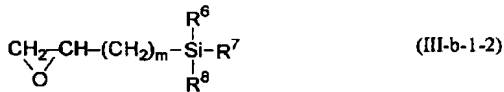
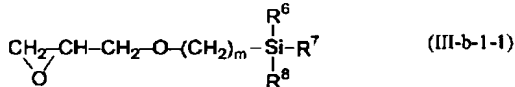
【化13】



〔式中、R<sup>5</sup>は反応性ケイ素含有基である。〕で示される反応性ケイ素基を含有するオキシラン化合物であることが好ましい。

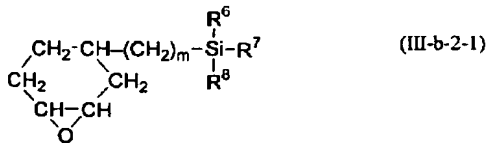
【0023】式(III-b-1)で示される反応性ケイ素基を含有するオキシラン化合物は、好ましくは式(III-b-1-1)および式(III-b-1-2)で示される化合物である。

【化14】



【0024】式(III-b-2)で示される反応性ケイ素基を含有するオキシラン化合物は、好ましくは式(III-b-2-1)で示される化合物である。

【化15】



【0025】式(III-b-1-1)、式(III-b-1-2)および式(III-b-2-1)においてR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は各々同一であっても、異なってもよいが、少なくとも一個がアルコキシ基であり、残りがアルキル基である。mは1~6の整数を表す。

【0026】更に好ましい例を挙げると、式(III-b-1-1)で表されるモノマーには、2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、4-グリシドキシブチルメチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

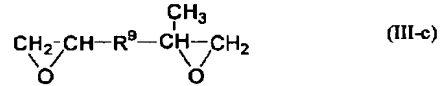
【0027】式(III-b-1-2)で表されるモノマーには、3-(1,2-エポキシ)プロピルトリメトキシシラン、4-(1,2-エポキシ)ブチルトリメトキシシラン、5-(1,2-エポキシ)ペンチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0028】式(III-b-2-1)で表されるモノマーには、1-(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0029】これらの中で、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランおよび4-(1,2-エポキシ)ブチルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0030】繰り返し単位(C)を形成する、反応性官能基としてエポキシ基を有する単体は、式(III-c)：

【化16】

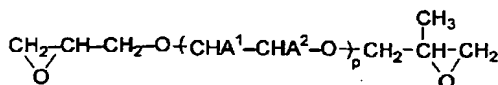


〔式中、R<sup>9</sup>は、二価の有機基である。〕で示される両末端にエポキシ基を含有するオキシラン化合物が好ましい。R<sup>9</sup>は、水素、炭素、酸素から選ばれた元素よりなる有機基であることが好ましい。

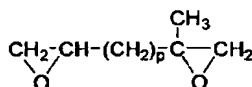
【0031】式(III-c)におけるR<sup>9</sup>基が、-CH<sub>2</sub>-O-(CHA<sup>1</sup>-CHA<sup>2</sup>-O)<sub>p</sub>-CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-Ph-OCH<sub>2</sub>-〔式中、A<sup>1</sup>およびA<sup>2</sup>は水素またはメチル基であり、Phはフェニレン基であり、pは0~12の数である。〕であることが好ましい。

【0032】反応性官能基としてエポキシ基を有する単体は、次式(III-c-1)、(III-c-2)および(III-c-3)で示される化合物であることが好ましい。

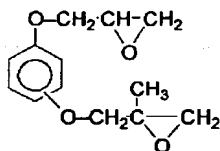
【化17】



(III-c-1)



(III-c-2)



(III-c-3)

上記(III-c-1)、(III-c-2)および(III-c-3)において、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>は水素原子またはメチル基であり、pは0~12の数を表す。

【0033】式(III-c-1)で表されるモノマーには、2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、エチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、及びジエチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルなどが挙げられる。

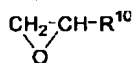
【0034】式(III-c-2)で表されるモノマーには、2-メチル-1,2,3,4-ジエポキシブタン、2-メチル-1,2,4,5-ジエポキシペンタン、及び2-メチル-1,2,5,6-ジエポキシヘキサンなどが挙げられる。

【0035】式(III-c-3)で表されるモノマーには、ヒドロキノン-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、及びカテコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルなどが挙げられる。

【0036】モノマーの中で、2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、及びエチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルが特に好ましい。

【0037】ハロゲン原子を有する単量体は、式(III-d)：

【化18】



(III-d)

[式中、R<sup>10</sup>はハロゲン原子を有する基である。]で示されるオキシラン化合物が好ましい。

【0038】ハロゲン原子を含有するオキシラン化合物には、エピクロロヒドリン、エピブクロヒドリンおよびエピヨードヒドリンなどが挙げられる。

【0039】本発明において用いられるエチレン性不飽和基を有する共重合体の架橋方法としては、有機過酸化物、アゾ化合物等から選ばれるラジカル開始剤、紫外線、電子線等の活性エネルギー線が用いられる。更には、水素化ケイ素を有する架橋剤を用いる事もできる。

【0040】有機過酸化物としては、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシエステル等、通常架橋用途に使用されているものが用いられ、1,1-ビス(4-tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ベンゾイルパーオキサイド等が挙げられる。有機過酸化物の添加量は有機過酸化物の種類により異なるが、通常、可塑剤を除いた組成物全体の0.1~10重量%の範囲内である。

【0041】アゾ化合物としては、アゾニトリル化合物、アゾアミド化合物、アゾアミジン化合物等、通常架橋用途に使用されているものが用いられ、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、2,2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]等が挙げられる。アゾ化合物の添加量はアゾ化合物の種類により異なるが、通常、可塑剤を除いた組

成物全体の0.1~10重量%の範囲内である。

【0042】紫外線等の活性エネルギー線照射による架橋に適するモノマーはアクリル酸グリシジルエステル、メタクリル酸グリシジルエステル、ケイ皮酸グリシジルエステルが特に好ましい。また、増感助剤としてジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フェニルケトン等のアセトフェノン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン等のチオキサントン類、3-スルホニルアジド安息香酸、4-スルホニルアジド安息香酸等のアジド類等を任意に用いることができる。

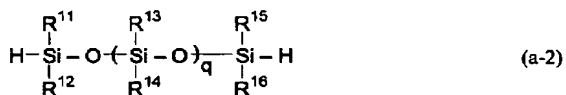
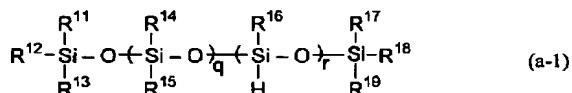
【0043】これらの架橋反応の架橋助剤としてエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメ\*

\* タクリレート、オリゴエチレングリコールジアクリレート、オリゴエチレングリコールジメタクリレート、アリルメタリクレート、アリルアクリレート、ジアリルマレート、トリアリルイソシアヌレート、マレイミド、フェニルマレイミド、無水マレイン酸等を任意に用いることができる。

【0044】エチレン性不飽和基を架橋する水素化ケイ素を有する架橋剤としては、少なくとも2個の水素化ケイ素を有する化合物が用いられる。特にポリシロキサン化合物またはポリシラン化合物が良い。ポリシロキサン化合物としては(a-1)式もしくは(a-2)式で表される線状ポリシロキサン化合物、または(a-3)式で表される環状ポリシロキサン化合物がある。

【0045】

【化19】



【0046】但し、(a-1)式~(a-3)式に於いてR<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>およびR<sup>19</sup>は水素原子または炭素数1~12のアルキル基もしくはアルコキシ基を表し、qとrは整数を表す。r ≥ 2、q ≥ 0、2 ≤ q + r ≤ 300である。アルキル基としては、メチル基、エチル基などの低級アルキル基が好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基が好ましい。

【0047】ポリシラン化合物としては(b-1)式で表される線状ポリシラン化合物が用いられる。

【化20】



但し、(b-1)式に於いてR<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>お

よびR<sup>24</sup>は水素原子または炭素数1~12のアルキル基もしくはアルコキシ基を表し、sとtは整数を表す。t ≥ 2、s ≥ 0、2 ≤ s + t ≤ 100である。

【0048】ヒドロシリル化反応の触媒の例としては、パラジウム、白金などの遷移金属あるいはそれらの化合物、錯体が挙げられる。また、過酸化物、アミン、ホスフィンも用いられる。最も一般的な触媒はジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)、塩化白金酸が挙げられる。

【0049】反応性ケイ素基含有の共重合体の架橋方法としては、反応性ケイ素基と水との反応によって架橋できるが、反応性を高めるには、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ジブチルスズアセチルアセトナート等のスズ化合物、テトラブチルチタネート、テトラブ



ロビルチタネート等のチタン化合物、アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等のアルミニウム化合物などの有機金属化合物、あるいは、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、グアニン、ジフェニルグアニン等のアミン系化合物などを触媒として用いても良い。

【0050】側鎖エポキシ基含有の共重合体の架橋方法としてはポリアミン類、酸無水物類などが用いられる。ポリアミン類としては、ジエチレントリアミン、ジブピレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、ビス-アミノプロピルピペラジン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、イソフタル酸ジヒドラジドなどの脂肪族ポリアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、2,4-トルイレンジアミン、m-トルイレンジアミン、o-トルイレンジアミン、キシリレンジアミンなどの芳香族ポリアミン等が挙げられる。その添加量はポリアミンの種類により異なるが、通常、可塑剤を除いた組成物全体の0.1~10重量%の範囲である。

【0051】酸無水物類としては、無水マレイン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水クロレンジック酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラメチレン無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸等が挙げられる。その添加量は酸無水物の種類により異なるが、通常、可塑剤を除いた組成物全体の0.1~10重量%の範囲である。これらの架橋には促進剤を用いても良く、ポリアミン類の架橋反応にはフェノール、クレゾール、レゾルシン、ピロガロール、ノニルフェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどがあり、酸無水物類の架橋反応にはベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-(ジメチルアミノエチル)フェノール、ジメチルアニリン、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどがある。その添加量は促進剤により異なるが、通常、架橋剤の0.1~10重量%の範囲である。

【0052】ハロゲン原子含有の共重合体の架橋方法としては、ポリアミン類、メルカプトイミダゾリン類、メルカプトピリミジン類、チオウレア類、ポリメルカブタン類等の架橋剤が用いられる。ポリアミン類としては、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレンジアミン等が

挙げられる。メルカプトイミダゾリン類としては2-メルカプトイミダゾリン、4-メチル-2-メルカプトイミダゾリン等が挙げられる。メルカプトピリミジン類としては2-メルカプトピリミジン、4,6-ジメチル-2-メルカプトピリミジン等が挙げられる。チオウレア類としてはエチレンチオウレア、ジブチルチオウレアなどが挙げられる。ポリメルカブタン類としては2-ジブチルアミノ-4,6-ジメチルカプト-s-トリアジン、2-フェニルアミノ-4,6-ジメチルカプトトリアジン等が挙げられる。架橋剤の添加量は架橋剤の種類により異なるが、通常、可塑剤を除いた組成物全体の0.1~30重量%の範囲である。

【0053】本発明において用いられる電解質塩化合物としては、本発明のポリエーテル共重合体または該共重合体の架橋体に可溶のものならば何でもよいが、以下に挙げるものが好ましい。即ち、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、およびグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、 $X^1SO_3^-$ 、 $[(X^1SO_2)(X^2SO_2)N]^-$ 、 $[(X^1SO_2)(X^2SO_2)(X^3SO_2)C]^-$ 、および $[(X^1SO_2)(X^2SO_2)YC]^-$ から選ばれた陰イオンとからなる化合物が挙げられる。但し、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、およびYは電子吸引性基である。更に好ましくは $X^1$ 、 $X^2$ 、および $X^3$ は各々独立して炭素数が1~6のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアリアル基であり、Yはニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基、またはシアノ基である。 $X^1$ 、 $X^2$ 、および $X^3$ は各々同一であっても、異なってもよい。

【0054】金属陽イオンとしては遷移金属の陽イオンを用いる事ができる。好ましくはMn、Fe、Co、Ni、Cu、ZnおよびAg金属から選ばれた金属の陽イオンが用いられる。又、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、CaおよびBa金属から選ばれた金属の陽イオンを用いても好ましい結果が得られる。電解質塩化合物として前述の化合物を2種類以上併用することは自由である。

【0055】本発明において、上記電解質塩化合物の使用量はポリエーテル共重合体の主鎖および側鎖を含めたエーテルの酸素原子の総モル数に対する割合、即ちモル比(電解質塩化合物のモル数)/(ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)の値は0.0001~5、好ましくは0.001~0.5の範囲がよい。この値が5を越えると加工性、成形性および得られた固体電解質の機械的強度や柔軟性が低下し、さらにイオン伝

導性も低下する。

【0056】可塑剤は、非プロトン性有機溶媒、または直鎖型もしくは分岐型のポリアルキレングリコールの誘導体もしくは金属塩又は該誘導体の金属塩である。非プロトン性有機溶媒としては、非プロトン性のエーテル類及びエステル類が好ましい。具体的には、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ブチレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジメトキプロパン、3-メチル-2-オキサゾリドン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4,4-メチル-1,3-ジオキサラン、tert-ブチルエーテル、isobutylエーテル、1,2-エトキシメトキシエタン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングライム、エチレンジグリム、メチルテトラグリム、メチルトリグリム、メチルジグリム、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等が挙げられ、これらの2種以上の混合物を用いても良い。

【0057】特に好ましいのはプロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ブチレンカーボネート、3-メチル-2-オキサゾリンである。又トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテルも特に好ましい有機溶媒である。

【0058】直鎖型または分岐型のポリアルキレングリコールの誘導体あるいは金属塩、又は該誘導体の金属塩としては、数平均分子量が200～5000のポリアルキレングリコールから得られるものである。ポリアルキレングリコールとしてはポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコール等が挙げられ、その誘導体としては炭素数1～8のアルキル基、炭素数3～8のアルケニル基を有するエステル誘導体又はエーテル誘導体がある。

【0059】誘導体の内、エーテル誘導体としてはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジアリルエーテル等のジエーテル類、エステル誘導体としてはポリアルキレングリコールジメタクリル酸エステル（例えば、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル）、ポリアルキレングリコールジ酢酸エステル（例えば、ポリエチレングリコールジ酢酸エステル）、ポリアルキレングリコールジアクリル酸エステル（例えば、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステル）等のジエステル類を挙げることができる。

【0060】金属塩としてはポリアルキレングリコール

のナトリウム、リチウム、ジアルキルアルミニウム塩等を挙げることができる。誘導体の金属塩としては、モノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル、モノヘキシルエーテル、モノ-2-エチルヘキシルエーテル、モノアリルエーテル等のモノエーテル類、及びモノ酢酸エステル、モノアクリル酸エステル、モノメタクリル酸エステル等のモノエステル類のナトリウム、リチウム、ジアルキルアルミニウム塩（例えば、ジオクチルアルミニウム塩）等がある。ポリアルキレングリコール誘導体の金属塩の例は、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルのジオクチルアルミニウム塩、ポリエチレングリコールモノエチルエーテルのジオクチルアルミニウム塩、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルのジオクチルアルミニウム塩である。使用するポリアルキレングリコールの数平均分子量の更に好ましい範囲は200～2000である。

【0061】可塑剤の配合割合は任意であるが、ポリエーテル共重合体100重量部に対して、0～2000重量部、好ましくは1～2000重量部、例えば10～1000重量部、特に10～500重量部である。

【0062】本発明のポリエーテル共重合体、その架橋体、それ等から得られる架橋高分子固体電解質を使用する際に難燃性が必要な場合には、通常用いられる方法を採用できる。即ち臭素化エポキシ化合物、テトラブロムビスフェノールA、塩素化パラフィン等のハロゲン化合物、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、リン酸エステル、ポリリン酸塩、及びホウ酸亜鉛から選択して有効量を添加する。

【0063】本発明の架橋高分子固体電解質の製造方法は特に制約はないが、通常ポリエーテル共重合体と電解質塩化合物を機械的に混合するか、もしくは溶剤に溶解させて混合した後、溶剤を除去し、架橋するか、又はポリエーテル共重合体を架橋した後電解質塩化合物を機械的に混合するか、もしくは溶剤に溶解させて混合した後溶剤を除去するなどの方法によって製造される。

【0064】機械的に混合する手段としては、各種ニーダー類、オープンロール、押出機などを任意に使用できる。溶剤を使用して製造する場合は各種極性溶媒、例えばテトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、エチレングリコールジエチルエーテル等が単独、或いは混合して用いられる。溶液の濃度は特に制限はないが1～50重量%が好ましい。

【0065】エチレン性不飽和基を有する共重合体をラジカル開始剤を利用して架橋する場合10℃～200℃の温度条件下1分～20時間で架橋反応が終了する。また、紫外線等のエネルギー線を利用する場合、一般には増感剤が用いられる。通常、10℃～150℃の温度条

件下0.1秒～1時間で架橋反応が終了する。水素化ケイ素を有する架橋剤では10℃～180℃の温度条件下10分～10時間で架橋反応が終了する。

【0066】反応性ケイ素基を有する共重合体の架橋反応に用いられる水の量は、雰囲気中の湿気によっても容易に起こるので特に制限されない。短時間冷水又は温水浴に通すか、又はスチーム雰囲気さらす事で架橋する事もできる。反応性官能基としてエポキシ基を有する共重合体の架橋反応にポリアミン又は酸無水物を利用した場合、10～200℃の温度の条件下10分～20時間

で架橋反応が終了する。

【0067】本発明で示された共重合体および該共重合体の架橋体は高分子固体電解質として有用な前駆体となる。本発明の架橋高分子固体電解質は機械的強度と柔軟性に優れており、その性質を利用して大面積薄膜形状の固体電解質が容易に得られる。例えば本発明の架橋高分子固体電解質を用いた電池の作製が可能である。

【0068】この場合、正極材料としてはリチウム－マンガン複合酸化物、リチウム－バナジウム複合酸化物、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルト置換ニッケル酸リチウム、ポリアセン、ポリビレン、ポリアニリン、ポリフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシサイド、ポリピロール、ポリフラン、ポリアズレン等がある。負極材料としてはリチウムがグラファイトあるいはカーボンの層間に吸蔵された層間化合物、リチウム金属、リチウム－鉛合金等がある。また高いイオン伝導性を利用してアルカリ金属イオン、Cuイオン、Caイオン、及びMgイオン等の陽イオンのイオン電極の隔膜としての利用も考えられる。

【0069】

【実施例】（触媒の製造例）攪拌機、温度計及び蒸留装置を備えた3つ口フラスコにトリブチル錫クロライド10g及びトリブチルホスフェート35gを入れ、窒素気流下に攪拌しながら250℃で20分間加熱して留出物を留去させ残留物として固体状の縮合物質を得た。以後これを重合用触媒として使用した。

【0070】元素分析、ヨウ素価及び<sup>1</sup>H NMRスペクトルにより、ポリエーテル共重合体のモノマー換算組成を求めた。ポリエーテル共重合体の分子量測定にはゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行い、標準ポリスチレン換算により分子量を算出した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定は（株）島津製作所の測定装置RID-6A、昭和電工（株）製カラムのショウデックスKD-807、KD-806、KD-806M及びKD-803、及び溶媒DMFを用いて60℃で行った。

【0071】ガラス転移温度、融解熱量は理学電気（株）製示差走査熱量計DSC8230Bを用い、窒素雰囲気中、温度範囲-100～80℃、昇温速度10℃/minで測定した。導電率σの測定は30℃、1mm

Hg以下で72時間真空乾燥したフィルムを白金電極ではさみ、電圧0.5V、周波数範囲5Hz～13MHzの交流法を用い、複素インピーダンス法により算出した。固体電解質フィルムの柔軟性は25℃に於いて厚さ1mmのフィルムを180度に折り曲げた時の折損の有無により評価した。

【0072】実施例1

内容量1Lのガラス製4つ口フラスコの内部を窒素置換し、これに触媒として触媒の製造例で示した縮合物質300mqと水分10ppm以下に調整したアリルグリシジルエーテル11gとプロピレンオキシサイド51g及び溶媒としてn-ヘキサン500gを仕込み、エチレンオキシド100gはプロピレンオキシサイドの重合率をガスクロマトグラフィーで追跡しながら、逐次添加した。重合反応はメタノールで停止した。デカンテーションによりポリマーを取り出した後、常圧下40℃で24時間、更に減圧下45℃で10時間乾燥してポリマー154gを得た。

【0073】この共重合体のガラス転移温度は-69℃、重量平均分子量は110万、融解熱量は5J/gであった。プロピレンオキシサイドの成分は核磁気共鳴スペクトル測定、アリルグリシジルエーテルの成分はヨウ素価の測定により求めた。この重合体のモノマー換算組成分析結果は第1表のとおりである。

【0074】得られた共重合体1g、及び架橋剤ジクミルパーオキシサイド0.015gをアセトニトリル5mlに溶解し、モル比（電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が0.05となるように過塩素酸リチウムを混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、窒素雰囲気下150℃、3hr加熱してフィルムを得た。本フィルムの導電率及び柔軟性についての測定結果を第1表に示した。

【0075】実施例2

第1表に示すモノマーを用いて実施例1と同様の触媒および操作により共重合を行った。得られたポリエーテル共重合体1g、トリエチレングリコールジメタクリレート0.05g、架橋剤ベンゾイルオキシサイド0.015gをアセトニトリル20mlに溶解し、モル比（電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が0.05となるようにリチウムビストリフルオロメタンスルホンイミドを混合した後、窒素雰囲気下100℃、3hr加熱してフィルムを得た。本フィルムの導電率及び柔軟性についての測定結果を第1表に示した。

【0076】実施例3

第1表に示すモノマーを用いて実施例1と同様の触媒および操作により共重合を行った。得られたポリエーテル共重合体1g、トリエチレングリコールジアクリレート0.05g、増感剤2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェ

ニルエタン-1-オン 0.02 g をアセトニトリル 5 ml に溶解し、モル比（電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が 0.05 となるように過塩素酸リチウムを混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、アルゴン雰囲気下で紫外線（30mW/cm<sup>2</sup>、360nm）を 50℃ で 10 分間照射してフィルムを得た。本フィルムの導電率及び柔軟性についての測定結果を第 1 表に示した。

#### 【0077】実施例 4

第 1 表に示すモノマーを用いて実施例 1 と同様の触媒および操作により共重合を行った。得られたポリエーテル共重合体 1 g、触媒ジブチルスズジラウレート 5 mg をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、水 10 μl を加えて 15 分間攪拌を行った。常圧下で溶媒を除去した後、60℃ で 10 時間乾燥して架橋体を得た。得られた架橋体に過塩素酸リチウム 100 mg を含むテトラヒドロフラン溶液 5 ml を 20 時間で含浸させた後、170℃、80 kPa/cm<sup>2</sup> で 10 分間加熱、加圧し、フィルムを得た。本フィルムの導電率及び柔軟性についての測定結果を第 1 表に示した。

#### 【0078】実施例 5

第 1 表に示すモノマーを用いて実施例 1 と同様の触媒および操作により共重合を行った。得られたポリエーテル

共重合体 1 g、及び無水マレイン酸 150 mg をアセトニトリル 10 ml に溶解し、モル比（可溶性電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が 0.05 となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、150℃、20 kPa/cm<sup>2</sup> で 1 時間加熱、加圧し、フィルムを得た。本フィルムの導電率及び柔軟性についての測定結果を第 1 表に示した。

#### 10 【0079】実施例 6

第 1 表に示すモノマーを用いて実施例 1 と同様の触媒および操作により共重合を行った。得られたポリエーテル共重合体 1 g、及びジエチレントリアミン 50 mg をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、40℃ で 2 時間反応を行った。減圧下で溶媒を除去した後、60℃ で 6 時間乾燥して架橋体を得た。得られた架橋体を過塩素酸リチウム 100 mg を含むテトラヒドロフラン溶液 5 ml に 20 時間含浸させた後、160℃、100 kPa/cm<sup>2</sup> で 10 分間加熱、加圧し、フィルムを得た。本フィルムの導電率及び柔軟性についての測定結果を第 1 表に示した。

#### 【0080】

【表 1】

(12)

特開2000-123632

21

22

第1表 共重合体および高分子固体電解質

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
仕込みモノマー (モル%)					
エチレンオキシド	70	80	85	90	82
プロピレンオキサライド	27	19	13	9.97	10
アリルグリシジルエーテル	3	1	2		
メタクリル酸グリシジル				0.03	
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン					8
2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル					
生成共重合体の組成 (モル%)					
エチレンオキシド	73	81	87	92.4	83
プロピレンオキサライド	24	18	11	7.57	11
アリルグリシジルエーテル	3	1	2		
メタクリル酸グリシジル				0.03	
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン					6
2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル					
共重合体の重量平均分子量	110万	205万	240万	341万	202万
共重合体のガラス転移温度 (°C)	-69	-69	-68	-65	-66
共重合体の融解熱量 (J/g)	5	18	43	52	46
固体電解質フィルムの柔軟性	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず
固体電解質フィルムの導電率 (S/cm)	6.1X10 <sup>-5</sup>	9.1X10 <sup>-5</sup>	7.9X10 <sup>-5</sup>	6.8X10 <sup>-5</sup>	1.4X10 <sup>-4</sup>
30°C					

## 【0081】比較例1～5

実施例1と類似の方法で得られた第2表に示すポリエーテル共重合体を用いた。比較例1は、エチレンオキサライドのみを重合した以外は実施例1と同様の方法でフィルム成形まで行った。比較例2及び5は実施例1と同様の

方法でフィルム成形を行った。比較例3及び4は実施例2と同様の方法でフィルム成形を行った。結果を第2表にまとめた。

## 【0082】

【表2】

第2表 共重合体および高分子固体電解質

	比較例				
	1	2	3	4	5
生成共重合体の組成 (モル%)					
エチレンオキシド	100	11	74	50	30
プロピレンオキシド		89	23	48	69.9
アリルグリジルエーテル			3	2	
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン					0.1
共重合体の重平均分子量	420万	68万	1万	86万	73万
共重合体のガラス転移温度 (°C)	-57	-65	-67	-67	-65
共重合体の融解熱量 (J/g)	179	0	4	0	0
固体電解質フィルム柔軟性	折損する	折損せず	折損する	折損せず	折損せず
固体電解質フィルムの導電率 (S/cm)					
(S/cm)					
30°C	5.8X10 <sup>-7</sup>	1.3X10 <sup>-6</sup>	9.2X10 <sup>-6</sup>	9.8X10 <sup>-7</sup>	9.8X10 <sup>-6</sup>

【0083】本発明のポリエーテル共重合体から得られる架橋高分子固体電解質のイオン導電性及び機械的特性が優れていることは比較例と対比して明らかである。

#### 【0084】実施例7

##### 1) 正極の作製方法

LiCoO<sub>2</sub> 粉末10g、グラファイト (KS-15) 7.

5g、実施例3によって得られた共重合体7.5g、ジ

クミルパーオキサイド0.025g、LiBF<sub>4</sub>0.65g、アセトニトリル50mlをディスパーを用いて攪拌下で混合してペーストを造った。このペーストをアルミ箔上に塗布後乾燥を行い、アルミ箔上に正極物質を付着させた。次いで窒素置換した温度150°Cの乾燥機内で3時間加熱することによって架橋させた。

##### 2) 電池の組立

(14)

特開 2000-123632

25

Li 箔（直径 16mm、厚さ 80 μm）に実施例 2 又は 3 で作製した高分子固体電解質膜、さらに上記正極を張り合わせて電池を組立てた。これらの作業は全て乾燥アルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。

## 3) 充放電試験

温度 50℃、電流密度 0.1 mA/cm<sup>2</sup> で 4.2 V まで充電し、3.0 V まで放電を行ったところ、活物質である \*



で表される分岐型ポリエーテル（可塑剤）0.4 g、及び架橋剤ベンゾイルパーオキサイド 0.02 g をアセトニトリル 5ml に溶解し、モル比（可溶性電解質塩化合物のモル数）／（共重合体＋可塑剤のエーテルの酸素原子の総モル数）が 0.05 となるように過塩素酸リチウムを混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、窒素雰囲気下 100℃、3 hr 加熱してフィルムを得た。次いで Li 箔（直径 16mm、厚さ 80 μm）に上記の高分子固体電解質膜、さらに上記正極を張り合わせて電池を組立てた。これらの作業は全て乾燥アルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。

## 3) 充放電試験

※

26

\* LiCoO<sub>2</sub> 1g 当たり 131 mAh の放電容量を得た。

## 【0085】実施例 8

1) 正極は実施例 7 と同様の操作により作成した。

## 2) 電池の組立

実施例 2 で選られたポリエーテル共重合体 1.6 g、式 (i) :

※ 温度 23℃、電流密度 0.1 mA/cm<sup>2</sup> で 4.2 V まで充電し、3.0 V まで放電を行ったところ、活物質である LiCoO<sub>2</sub> 1g 当たり 130 mAh の放電容量を得た。

## 【0086】

【発明の効果】本発明の架橋高分子固体電解質は加工性、成形性、機械的強度、柔軟性や耐熱性に優れており、かつそのイオン伝導性は著しく改善されている。したがって固体電池をはじめ、大容量コンデンサー、表示素子、例えばエレクトロクロミックディスプレイなど電子機器への応用、及びプラスチックの帯電防止剤としての応用が期待される。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 08 K 3/24		C 08 K 3/24	5 H 0 2 9
C 08 L 71/02		C 08 L 71/02	
H 01 M 10/40		H 01 M 10/40	B
(72)発明者 肥後橋 弘喜		F ターム (参考)	4J002 CD171 CH021 CH022 CH031
兵庫県尼崎市大高洲町 9 番地	ダイソー株		CP051 FD022 FD140 GQ00
式会社内			4J005 AA04 AA09 BD04 BD08
(72)発明者 松井 尚平			4J027 AC03 AC04 AC07 AC09 AJ01
兵庫県尼崎市大高洲町 9 番地	ダイソー株		AJ08 BA01 BA03 BA09 BA13
式会社内			BA17 BA20 BA22 BA29 CA09
			CA10 CA13 CA14 CA15 CA16
			CA23 CA24 CA25 CA26 CA28
			CB03 CB09 CB10 CC05 CC06
			CD00
			4J035 GA08 LA03 LB20
			5G301 CA12 CA16 CA17 CA30 CD01
			5H029 AJ11 AK03 AL06 AL12 AM03
			AM04 AM07 AM16 EJ12

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第1区分  
 【発行日】平成13年9月28日(2001.9.28)

【公開番号】特開2000-123632(P2000-123632A)  
 【公開日】平成12年4月28日(2000.4.28)  
 【年通号数】公開特許公報12-1237  
 【出願番号】特願平10-290626  
 【国際特許分類第7版】

H01B 1/06  
 C08F 290/14  
 299/02  
 C08G 65/04  
 77/12  
 C08K 3/24  
 C08L 71/02  
 H01M 10/40

【F I】

H01B 1/06 A  
 C08F 290/14  
 299/02  
 C08G 65/04  
 77/12  
 C08K 3/24  
 C08L 71/02  
 H01M 10/40 B

【手続補正書】

【提出日】平成12年11月28日(2000.11.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】更に好ましい例を挙げると、式(III-b-1-1)で表されるモノマーには、2-グリンドキシエチルトリメトキシシラン、3-グリンドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリンドキシプロピルトリメトキシシラン、4-グリンドキシブチルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。